

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-104304

(24) (44) 公告日 平成 7 年 (1995) 11 月 13 日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 25/68	B			
21/47	C			

発明の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-145764	(71) 出願人	999999999 大阪酸素工業株式会社 大阪府大阪市淀川区宮原四丁目1番14号 住友生命新大阪北ビル
(22) 出願日	昭和62年(1987)6月11日	(71) 出願人	999999999 西澤 潤一 宮城県仙台市米ヶ袋1丁目6番16号
(65) 公開番号	特開昭63-309846	(72) 発明者	田川 太一 大阪府高槻市日吉台3番町3-29
(43) 公開日	昭和63年(1988)12月16日	(72) 発明者	来島 貴彦 大阪府枚方市藤阪西町2-7-102
審判番号	平5-306	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外4名)
		審判の合議体	
		審判長	安田 啓之
		審判官	志村 博
		審判官	新井 克夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス中の微量水分量測定装置

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反射鏡、ヘリウム冷凍機又は液体窒素源、その反射鏡はそのヘリウム冷凍機又は液体窒素により常温から液体窒素温度までの温度を変えることが可能であり、その反射鏡は、その表面にアルミニウムを蒸着し、その上に窒化アルミの薄膜をコーティングしたシリコンウエハーからなり、その反射鏡に向けて配置された被測定ガス吹出しノズル、鏡面上の被測定ガスが吹きつけられる部分に放射される集光光線又はレーザー光発射装置、散乱光の増加を検知する検知装置を含むガス中の微量水分量の測定装置。

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

本発明は、常温より-80℃以下の低温度の露点をもつ非凝縮性微量水分含有ガスの水分量測定装置に関する。

2

近年、技術のめざましい発展にともなって、微量水分量0.5ppm以下(露点-80℃以下)のような $N_2$ ,  $Ar$ ,  $H_2$ ,  $He$ 等の不活性ガスの利用が増加している。特に半導体工業におけるエピタキシャル成長やCVDの材料ガス、キャリアガスは、超高純度が要求されており、-80℃以下の露点を正確に測定することが要求されるようになった。

(従来技術)

ガス中の水分量の測定としては、従来多くの手段が知られている。たとえば露点を測定する方法として被測定気体中の水分が冷却された鏡面上に凝縮した時の変化を光学的に検知する方法が古くから知られている。たとえば、工業計測法ハンドブック(S.51.朝倉書店)P297には寒剤、冷凍機、電子冷却器を用いて鏡面上の反射光の増減を光電素子で検出し、鏡面の温度を設定することによって、露点から基本的に湿度を求める絶対測定法につ

いて、説明されている。これは、発光ダイオードや白色光源から投射される冷却面を備えており、その表面から反射された光は、光検知素子によって受光される。通常、ペルチェ素子で冷却される冷却面が冷却されると、被測定気体中から水分が冷却面に凝縮又は凝固するためその水の分子に投射した光の一部が吸収されたり、散乱されたりすることにより、反射された光の強度は減少する。この反射光の強度の変化を光検知素子でとらえ、その変化を示した時の冷却面の温度を測定することによって、被測定気体中の水分の露点を測定する方法が一般的である。この反射光の変化を用い工業的により正確に、又、連続的に測定する露点計の研究は非常に多く、特開昭56-151347、56-154652、58-113840及び61-75235等がある。

一方、反射光の変化を測定する方法の代わりに反射角度と異なる角度に散乱される光の変化を測定することにより鏡面の凝縮又は、凝固した水(氷)によって、急激に光が散乱される結果、冷却面の温度を明確に測定することによって露点を測定する方法については、特開昭58-113839にも示されているが、原理的には古く1965年にReinhold Publ.Co.New Yorkより出版されたHumidity and Moisture (Vol.1 P165)に見られる。しかし、この場合の測定範囲も $-73^{\circ}\text{C}\sim 4.9^{\circ}\text{C}$ の間と示されていて、本発明のような低露点の測定は、実現されていない。更に被測定気体中の微量水分量の測定方法のうち被測定気体中の水分が冷却された冷却面上の凝固した時の変化を光学的に検知する方法以外の方法については、水晶発振子の周波数の変化や水分の吸着による静電容量の変化を測定する等の方法が実用化されているが、いずれの方法も高度の正確度をもって $-80^{\circ}\text{C}$ 以下までの露点を測定するための技術についての記載は、見あたらない。

鏡面に被測定気体から水分を凝縮又は凝固させ、その時に反射された光が減少する変化をとらえる露点測定法では、被測定気体中の水分が微量になればなるほど、すなわち、露点が低くなればなるほど水の凝縮(固)量が極度に減少する結果、正確に露点を測定することは難しい。この場合、従来の冷却された鏡面上にゆるやかに流れる気体から極めて微量の水分が凝縮(固)する状況は、非常にゆるやかなものであって、特に $-80^{\circ}\text{C}$ の露点以下では、明確な反射光の変化を示さない欠点があった。又、10〔ppb〕以下の微量の水分の場合には、鏡面上に徐々に水の分子が吸着し始め、その結果、急激な反射光の変化を読み取ることは困難であった。被測定ガスをノズル(或はパイプ)状のものから鏡面に向けて吹きつけることは有効な手段である。しかしながら、従来ほぼ正確に測定できるとされる $-80^{\circ}\text{C}$ の露点をもつガスは、ほぼ1ppmであり、 $-110^{\circ}\text{C}$ の露点では、1ppmの約1/1000、又 $-136^{\circ}\text{C}$ では更にその1/1000すなわち1pptのような極めて微量な水分が鏡面に凝固する温度を的確に読み取る必要があり、そのための技術が要求されていた。

(問題を解決するための手段)

本発明の発明者は、シリコンウエハーの上にアルミニウムを蒸着し、その上に窒化アルミの薄膜をコーティングした反射鏡を使用すると、1ppm以下の水分を有するガス中の水分量を露点により測定できることを発見し、本発明に至った。

本発明は、反射鏡、ヘリウム冷凍機又は液体窒素源、その反射鏡はそのヘリウム冷凍機又は液体窒素により常温から液体窒素温度までの温度を変えることが可能であり、その反射鏡は、その表面にアルミニウムを蒸着し、その上に窒化アルミの薄膜をコーティングしたシリコンウエハーからなり、その反射鏡に向けて配置された被測定ガス吹出しノズル、鏡面上の被測定ガスが吹きつけられる部分に放射される集光光線又はレーザー光発射装置、散乱光の増加を検知する検知装置を含むガス中の微量水分量測定装置に関する。

本発明に従えば、窒素、アルゴン、水素、ヘリウム等のガス中に含まれる水分量を、 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下の露(霜)点まで工業的に測定し得ることを可能にした。

被測定ガスを鏡面上に吹きつける前に、予め冷却する予備冷却部を設け、又この予備冷却部で冷却された被測定ガスを鏡面に向けて吹きつけることが好ましい。

本発明は、鏡面上に被測定ガスを吹きつけ、そのガス中の水分をその鏡面上に凝固させ、その凝固の状態を確認するために集光された光線又はレーザー光をその部分に集光させ、散乱光の増加を測定し、その際の反射鏡の温度をもって露点とする。この用途のための集光された光線又はレーザー光は、市販されており公知である。

本発明の実施例の詳細を説明するために、第1図に基づき説明するが、本発明は、必ずしも第1図に示される構成に限定されるものではない。

まず光は、光源1から、放物面鏡19によって平行光線に集束させた後、集光レンズ2によって、できる限り鏡面4の上に集光せしめるように入射窓3を通して照射される。シリコンウエハーからなり、その上にアルミニウムが蒸着され、その上に窒化アルミの薄膜がコーティングされている反射鏡4の鏡は、ヘリウム冷凍機5のコールド面に熱的に充分な接触が保持されていて、ヒーター6及び温度調節器7とによって、その鏡面温度は、自由に昇温したり、降下せしめたりできるよう構成されている。光線は該鏡面4で反射されるが、その反射光路とは異なる角度の光路上に光検知素子8が設置されており、該鏡面上で散乱された光が測定されるようになっている。該鏡面4の温度は、熱電対9で測定される。

被測定気体は、 $200^{\circ}\text{C}$ まで加熱できる疎水性材料から作られたパーティクル状の異物だけを除去し得るようなフィルター20を経て、ガス導入口13より導入され、予冷器14によって予め該鏡面4よりも少し高い温度に冷却された後、ノズル10の開口部より、該鏡面4に向けて吹きつけられ、ガス放出口15よりガスは系外に放出される。こ

れらは、全て低温に冷却されるので、測定チャンパーは、適当な断熱（真空を含む）が必要である。

先ず該鏡面4はアルミニウムが蒸着され、その上に窒化アルミが被覆されている。又、その表面は、できる限り平滑に研磨され、好ましくは光源の波長 $\lambda$ の $1/4$ 以下が好ましい。このことは、該鏡面4での散乱光ができる限り少なく、凝固点での僅かな水の凝固による散乱光の増加をも的確に検知するために必要な条件である。又、光の該鏡面への照射は、できる限り面上にて焦点が絞られていることが重要であって、発明者等の実験によれば、ヘリウム・ネオンレーザーのようにそれ自身集光された光線を用いることも当然効果的に感度をよくする方法の一つである。又、シリコンウエハーの表面は、ヘリウム・ネオン・レーザー光をよく吸収する材料であって、反射率からいえば決してよい表面ではないが、シリコンウエハーの表面平滑度は、極めて高く、本発明考案の実験によれば $-120^{\circ}\text{C}$ 近い露点をも測定することが可能であった。このことから考えると、反射率がよいことが絶対的な条件ではない。 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下までの非常に微量の水分を霜点で測定するのに有効な方法としては、集光された光を該鏡面4の、被測定ガスがノズル10で吹きつけられる箇所に向けて照射することが絶対条件であり、発明者等の実験によれば、光の入射角について種々の条件において測定した結果、該鏡面4に垂直に近いほど、散放光の急激な変化を読み取るのに感度がよいことがわかった。光源に発光ダイオードを用いた結果では、第4図に示すように該鏡面4に垂直に近いほどよく、このことは、垂直に近いほど、該鏡面4上に、よりよく集光されて照射されている結果であることを示している。この入射角度は、 $60^{\circ}$ 以内が好ましく、特に $10^{\circ}$ 以内がよいことがわかった。

更に、微量の水分の測定を可能とするには、サンプリング配管のヒーターによる加熱が重要であり、特にガスと共に流れてくるパーティクルを除去し得るフィルターと共に $200^{\circ}\text{C}$ 近くまで加熱し、常に系内のサンプリング等を吸着水分の少ない状況に保持することも、微量な水分量（露点）を露（霜）点法により正確に測定する上で重要であることは云うまでもない。

#### （実施例1）

第1図に示した構成によって、液体窒素の蒸発ガスを被測定気体としてノズル10より、鏡面4に供給し、放物面鏡19、集光レンズ2によって可能な限り集光された発光ダイオード1の光源から、鏡面4に投光し、その散乱光を光検知素子8でとらえる。そこで、小型ヘリウム冷凍機5によって鏡面4を徐々に冷却していくと、鏡面4に被測定気体中の水分が凝固し、光検知素子8に受光した散乱光の強さが増加した。この時の鏡面4の温度を熱電対9で測定すると $-118^{\circ}\text{C}$ であった。すなわち、この被測定気体の露点は $-118^{\circ}\text{C}$ であり、従来、測定不可能であった低露点が測定できた。この時の鏡面4の温度と光

検知素子8の出力との関係を第3図aに示した。なおこの場合、鏡面として、シリコンウエハーにアルミニウムを蒸着し、その上に窒化アルミを被覆したものをを用い可能な限り集光された発光ダイオード光線の鏡面への入射角は垂直に対して $5^{\circ}$ とした。

#### （実施例2）

実施例1の構成において、発光ダイオード1、放物面鏡19を測定チャンパ12の中に設置して実験を行なった。この場合測点チャンパ内の温度は、変化するので、発光ダイオード1の輝度に変化し、光検知素子8で検知する散乱光を正確に測定する上で妨げとなることがある。そこで、小型ヘリウム冷凍機5と発光ダイオード1を適当な銅線22を用いて熱接触させ、ヒーター23による温度コントロールにより発光ダイオード1の温度を $-20^{\circ}\text{C}$ の一定温度に保持し、温度変化による発光ダイオード1の輝度の変化を防止した（第2図）。この構成を用いて実施例1と同様な実験を行なった結果、実験例1以上に高い感度をもって測定された。第3図bには、鏡面4と光検知素子8の出力との関係が示されている。すなわち第2図に示した構成によっても $-80^{\circ}\text{C}$ 以下の露点が正確に測定し得ることを確認した。

#### （比較例1）

実施例1と構成において、鏡面4を銅の表面の面精度を $\lambda$ （測定波長 $\lambda = 10.6\mu\text{m}$ ）の精度に研磨し、実施例1と同様に鏡面に可能な限り集光された発光ダイオード光線を投光すると、被測定気体中の水分が凝固していない状態においても散乱光の強さは、実施例1の場合よりも強く、又凝固した場合にも光検知素子8の出力は変化しなかった。冷却面である銅の表面の面精度をいろいろと変えて同様な実験を行なった結果、面精度は、 $\lambda/4$ （測定波長 $\lambda = 10.6\mu\text{m}$ ）以上においては露点 $-120^{\circ}\text{C}$ のような極微量の水分を含む気体の露点は測定できなかった。面精度を $\lambda$ （ $\lambda = 10.6\mu\text{m}$ ）から $\lambda/4$ まで変えた時の光検知素子8の出力の変化を第5図に示した。

#### （比較例2）

実施例1の構成において、鏡面に投光する光源を可能な限り集光するための放物面鏡19と集光レンズ2を取り外し、実施例1と同様な実験を行なった。

発光ダイオードから鏡面4上で集光させない場合には、 $-78^{\circ}\text{C}$ の露点までは測定できるが、それ以下の水分量を含む気体では散乱光の増加を検知することはできなかった。被測定気体の露点が $-120^{\circ}\text{C}$ 、 $-78^{\circ}\text{C}$ の場合の結果を第6図、第7図に示した。すなわち $-80^{\circ}\text{C}$ 以下の低露点の測定には、鏡面4に投光するための光線は可能な限り集光する必要がある。

#### （比較例3）

実施例1の構成において、光検知素子を反射光の光路上に設置し、実施例1と同様な実験を行なった。鏡面に投射される光線は、ヘリウム・ネオンレーザーと可能な限り集光された発光ダイオード光線を用いた。この場合光

源の種類にかかわらず、反射光の強さの減少は、微量であった。これらの結果を第8図、第9図に示したが、この結果から反射光の減少を測定して露(霜)点を測定する場合は、 $-75^{\circ}\text{C}$ 以下の露(霜)点は測定できないことを示している。

(比較例4)

鏡面に被測定気体から凝縮又は凝固する水分を付着させ、それを光学的に検知する方法以外の方法として酸化アルミ薄膜に金を蒸着したセンサーの静電容量の変化によって、ガス中の水分量を測定する方法がある。これは2 [ppm] 以上の水分量測定方法として JIS-K0226に示される方法であるが、 $0^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の露点をもつ窒素ガスを測定したが、 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下では、静電容量の変化は、見られなかった。

第10図に静電容量式露点計の出力と本発明による水分測定装置の光検知素子の出力との比較を示した。

(発明の効果)

以上、詳細に説明したように、被測定ガスを鏡面上に吹きつける前に予め冷却する予備冷却部を設けて、又、この予備冷却された被測定ガスを鏡面に向けて吹出す吹出しノズルを備え、かつ、鏡面に投光する光源として可能な限り集光した光線を用い、鏡面に凝縮又は、凝固する水分の状況をその散乱光で検知することにより、常温より、 $-80^{\circ}\text{C}$ 以下の低露点ガス中の水分量を電気的にかつ正確に測定することが可能となった。

本発明の実施態様は次の通りである。

(1) 常温から液体窒素温度までの温度を変えることが可能なシリコンウエハーからなる反射鏡、その鏡面にアルミニウムを蒸着し、その上に窒化アルミの薄膜コーティングし、その反射鏡に向けて配置された被測定ガス吹出しノズル、鏡面上の被測定ガスが吹きつけられる部分に放射される集光光線又はレーザー光発射装置、散乱光の急激な増加を検知する検知装置を含むガス中の微量水分量の測定装置。

(2) 冷却源が液体窒素等の低温液化ガスを用いることを特徴とする上記第1項に記載の測定装置。

(3) 冷却源が液体窒素と電子冷凍装置とを組み合わせたことを特徴とする上記第1項に記載の測定装置。 \*

\* (4) 冷却源が小型ヘリウム冷凍機であることを特徴とする上記第1項に記載の測定装置。

(5) 鏡面に光を投射する光源が、発光ダイオードであることを特徴とする上記第1項に記載の測定装置。

(6) 鏡面に光を投射する入射角が垂直に対して、 $60^{\circ}$ 以内であることを特徴とする上記第1項に記載の測定装置。

(7) 被測定ガスの入口に加熱された疎水性フィルタを備えたことを特徴とする上記第1項に記載の測定装置。

10 (8) 鏡面に窒化チタン等の薄膜をコーティングした上記第1項に記載の測定装置。

【図面の簡単な説明】

第1図及び第2図は本発明方法を実施するための装置の概略図；

第3図は鏡面温度と光検知素子出力との関係を示すグラフ；

第4図は鏡面に対する入射角と光検知素子出力との関係を示すグラフ；

20 第5図は結露面の面精度と無結露時の光検知素子出力との関係を示すグラフ；

第6～9図は鏡面温度と光検知素子出力との関係を示すグラフ；そして

第10図は静電容量式露点計の出力と水分測定装置の光検知素子の出力との関係を示すグラフである。

1 ……光源、2 ……集光レンズ

3 ……入射窓、4 ……鏡面

5 ……小型ヘリウム冷凍機、6 ……ヒーター

7 ……温度調節器、8 ……光検知素子

9 ……熱電対、10 ……ノズル

30 11 ……冷凍機用圧縮機、12 ……測定チャンバ

13 ……ガス導入口、14 ……ガス予冷器

15 ……ガス放出口、16 ……ガス予冷器用ヒーター

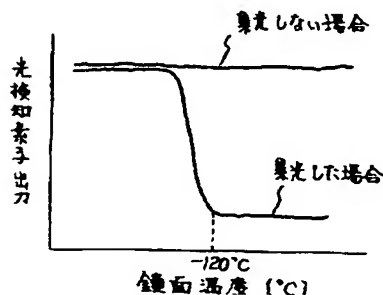
17 ……ガス予冷器用温度調節器、18 ……ガス予冷器用熱電対

19 ……放物面鏡、20 ……フィルター

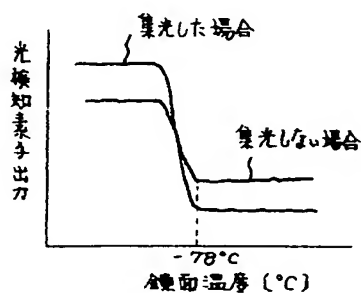
21 ……フィルター加熱ヒーター、22 ……銅線

23 ……ヒーター

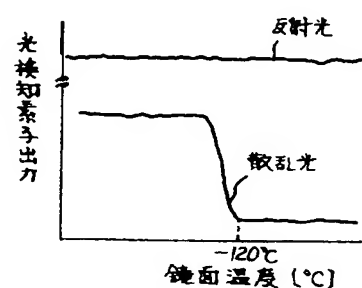
【第6図】



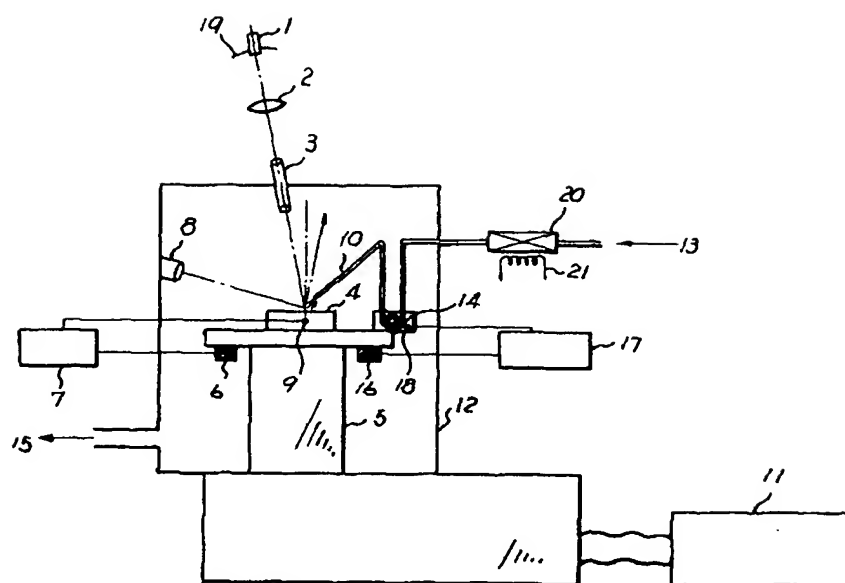
【第7図】



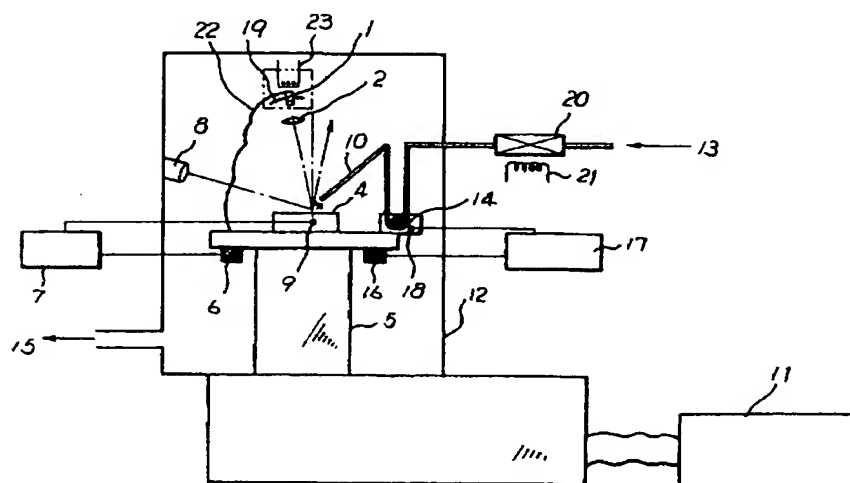
【第8図】



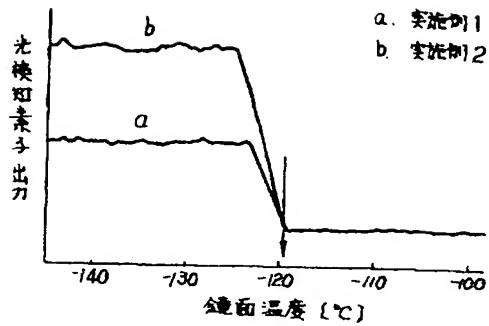
【第1図】



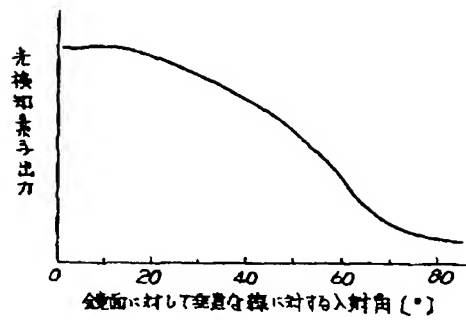
【第2図】



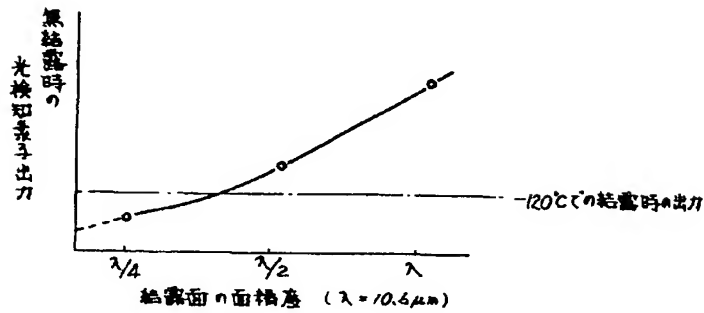
【第3図】



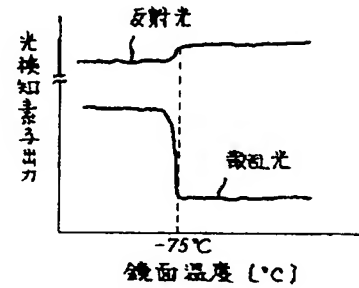
【第4図】



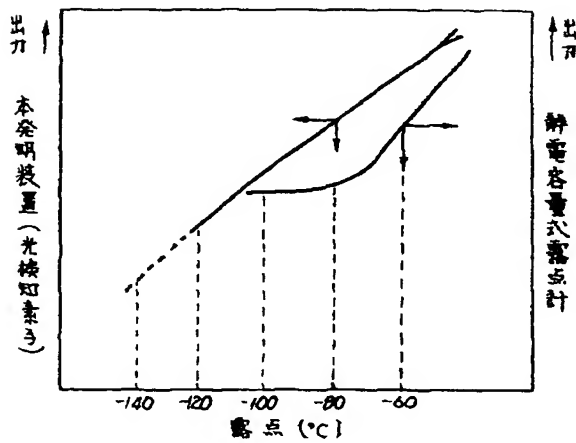
【第5図】



【第9図】



【第10図】



フロントページの続き

(72)発明者 西澤 潤一

宮城県仙台市米ヶ袋1丁目6番16号

(56)参考文献 特開 昭61-124858 (J P, A)

特開 昭54-63795 ( J P , A )  
特開 昭60-155951 ( J P , A )  
特開 昭61-173141 ( J P , A )  
特開 昭60-93353 ( J P , A )  
特開 昭61-124860 ( J P , A )  
実開 昭57-108144 ( J P , U )  
実公 昭36-25899 ( J P , Y 1 )

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**